

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61073236 A**

(43) Date of publication of application: **15 . 04 . 86**

(51) Int. Cl.

G11B 5/704
G11B 5/66

(21) Application number: **59195406**

(22) Date of filing: **18 . 09 . 84**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **HASHIMOTO HIROSHI**
OKITA TSUTOMU
KAMATA AKIRA
HIBINO NOBURO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium suitable for high-density recording by providing a layer contg. a compd. polymerizable by radiations and carbon black between a substrate and magnetic layer and irradiating the radiations thereon to form stably a layer having specific surface roughness.

CONSTITUTION: The compd. polymerizable by radiations is a compd. having $\cong 1$ carbon-carbon unsatd. bonds in the molecule for which a compd. contg. $\cong 2$ acryloyl

groups or methacryloyl groups is used. The radiations used are electron rays and UV rays. A photopolymn. initiator is added to the compd. in the case of using the UV rays. The carbon black to be used for the intermediate layer is of $\cong 100\text{\AA}$; average primary particle size and the size of the pulverous particles and the density of the exposed particles are adjusted in a narrow range according to the applications of the magnetic recording medium. The surface roughness of the intermediate layer is preferably in a $0.001\text{W}0.02\mu\text{m}$ range.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-73236

⑬ Int.Cl.⁴
G 11 B 5/704
5/66

識別記号

庁内整理番号
7350-5D
7350-5D

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭59-195406

⑰ 出 願 昭59(1984)9月18日

⑱ 発 明 者 橋 本 博 司 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
⑲ 発 明 者 沖 田 務 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
⑳ 発 明 者 鎌 田 晃 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
㉑ 発 明 者 日 比 野 信 郎 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
㉒ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称 磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 非磁性支持体と磁性層との中間に、放射線照射により重合可能な化合物とカーボンブラックとを含有する層を設け、該層が放射線照射されていることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 前記非磁性層の表面粗さ R_a が $0.001 \sim 0.02 \mu m$ であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁気記録媒体に関し、さらに詳しくは高密度記録に適した磁気記録媒体に関する。

(発明の背景)

近年、開発が進められてきている高密度記録用磁気記録媒体においては磁気ヘッドと磁気テープとの間のいわゆる間隙損失を軽減させるため、磁性層の表面性をより高度なものとすることが要求される。この目的のためには、磁性層の製造技術、すなわち磁性粒子の分散、塗布、表面成形技術な

どの改良により磁性層の表面性を向上させることが必要であると同時に、支持体の表面性を向上させることもまた必要となる。とくに、記録密度が高くなるにともない記録波長が小となることにより、厚み損失を逃がれるために磁性層を薄くする試みがなされてきている。それにより、支持体の表面性が磁性層の表面性に与える影響はますます大となつてきている。

しかしながら磁気記録媒体に使用される支持体の表面性を向上させることは下記の理由から限界がある。つまり、製膜して巻き取る工程において、フィルムの表面性が良いと搬送ローラーに対する摩擦抵抗が大となり、しばしば蛇行を起こしたり、シワが生じたりする。またフィルム間の摩擦抵抗が増大し巻き取りロールの形状にユガミが生じたりもする。

(従来技術)

前記の背反する問題点の解決のために、これまでに種々の試みがなされてきている。たとえば特開昭53-109605には、支持体上に熱可塑

性樹脂の微粒子を突出させ、その後溶剤にて溶解除去しその表面に磁性層を形成する方法が記載されている。

また、特公昭46-4555には、支持体上にポリアミドポリエステル等のポリマー溶液を塗布、乾燥させて、微小しわを形成し、その表面に磁性層を形成する方法が記載されている。特公昭47-6107には、支持体上に塗布するポリマーとしてコポリエステル等を使つて、また特公昭50-3800には、熱可塑性ポリエステル等を使つて、特公昭46-4555と同じように表面に微小しわを形成し、その表面に磁性層を形成する方法が記載されている。

しかしながら、上述の方法はいずれも、高密度記録用磁気記録媒体としての満足すべき特性を安定的に賦与しうるにはいたっていない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、非磁性支持体表面上に、要求された表面粗さを有する層を安定的に形成することにより、高密度記録に適した磁気記録媒体を提

供するにある。

〔発明の構成〕

本発明は、支持体と磁性層との中間に、放射線により重合可能な化合物とカーボンブラックとを含有する層を設け、該層が放射線照射されていることを特徴とする、非磁性支持体、さらに前記非磁性層の表面粗さRaが $0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記の磁気記録媒体に関する。

本発明に使用される非磁性支持体の表面あらさは、裏で異なるように調製することも可能であるが、そのような支持体の調製には高度の技術を要し、また製造効率も低い。そこで本発明では裏裏両面の表面あらさがほぼ同一に調製された支持体を主たる適用対象とするが、本発明の範囲はこれのみにとどまるものではない。

本発明に使用される支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類；セルローストリ

アセテート、セルロースダイアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂；ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド等のプラスチックの他に用途に応じてアルミニウム、銅、スズ、亜鉛またはこれらを含む非磁性合金、不銹鋼などの非磁性金属類；紙、バライタまたはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体などの炭素数2~10のα-ポリオレフィン類を塗布またはラミネートした紙などである。

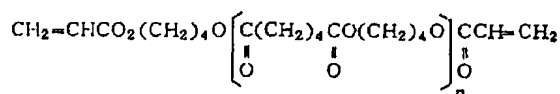
本発明における表面あらさとは、JIS-B0601の5項で定義される中心線平均あらさRaをさし、カットオフ値は $0.25 \mu\text{m}$ である。

支持体の裏面には走行性などの改良を目的としていわゆるバック層を設けることができる。この場合、バック層の表面あらさを $0.01 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.015 \mu\text{m}$ 以上とすることにより本発明の効果は何様に発揮される。

本発明の中間層に使用される放射線照射により重合可能な化合物は炭素-炭素不飽和結合を分子中に1個以上有する化合物でありアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニル異節環化合物、N-ビニル化合物、スチレン類、クロトン酸類、イタコン酸類、オレフィン類、オレフィン類などが例としてあげられる。これらのうち好ましいものとしてアクリロイル基またはメタクリロイル基を2個以上含む下記の化合物があげられる。ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、などのアクリレート類、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールトリメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラ

メタクリレート、などのメタクリレート類あるいはその他の2官能以上のポリオールとアクリル酸メタクリル酸とのエステル類、など。

また、これらの化合物は高分子量体のものであつてもよい。好ましくは高分子の主鎖末端あるいは側鎖にアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル結合を有する化合物であり、これらは A. Vranckem & Fatipec Congress 1/19 (1972) に引用されている。たとえば以下に示す化合物



であり、例示した化合物のポリエステル骨格がポリウレタン骨格、エポキシ樹脂の骨格、ポリエーテル骨格、ポリカボネート骨格であつてもあるいはこれらの混合された骨格でもよい。分子量は1,000~20,000が好ましいが、とくに限定されるものではない。

上記の放射線照射により重合可能な化合物は単

ルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフエニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、3-エジエトキシアセトフェノン、Michler's ケトンなどがあり、種々の芳香族ケトンが使用できる。

芳香族ケトンの混合比率は、化合物(a)100重量部に対し0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部、さらに好ましくは3~10重量部である。

本発明の中間層に使用されるカーボンブラックは平均一次粒子サイズが100 Å以上であるのが好ましい。

カーボンブラックの該中間層表面上への露出部は、高さ50~2000 Åで、露出個数は、10⁵~10⁹個/mm²の範囲に設定される。

上記の微粒子の径、および露出粒子密度は、磁気記録媒体の用途に応じて、より狭い範囲に調整される。

中間層の表面粗さは0.001~0.02 μm

独に、また任意の割合で混合して使用することができる。

さらに塩ビ酢ビ系共重合体、繊維系樹脂、アセタール系樹脂、塩ビ-塩化ビニリデン系樹脂、ウレタン樹脂、アクリロニトリルブタジエン樹脂等の熱可塑性樹脂を必要により前記放射線照射により重合可能な化合物と混合使用することができる。

本発明において使用される放射線は電子線および紫外線である。紫外線を使用する場合には前記の化合物に光重合開始剤を添加することが必要となる。

光重合開始剤としては芳香族ケトンが使用される。

芳香族ケトンは、特に限定されないが、紫外線照射光源として通常使用される水銀灯の輝線スペクトルを生ずる254、313、365 nmの波長において吸光係数の比較的大なるものが好ましい。その代表例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジ

の範囲にあるのが好ましく、更に好ましくは0.001~0.01 μmである。

特に金属膜よりなる磁性層を設ける場合には中間層の表面粗さは0.001~0.01 μmの範囲にあるのが好ましい。

本発明に使用されるカーボンブラックの具体例としては、例えば、

コロンビヤンカーボン製 Haven 1035 (270 Å)、Conductex 775 (200 Å)、Neo Spectra Mark II (130 Å)、三菱化成製 Diaback-H (300 Å)、Furnex (800 Å)、旭カーボン製旭#80 ISAF (230 Å)、旭#60 (510 Å)、旭サーマル (900 Å)、カンカルブ社製 サーマブラック MT (2700 Å)、セバルコ社製 セバルブ MT (3500 Å) などがある。

前記放射線照射により重合可能な化合物を、または芳香族ケトンとの混合物を支持体上に塗設する場合、種々の有機溶媒が必要に応じて使用できる。この溶媒の添加量によつてカーボンブラック粒子

が表面露出個数が調整できる。使用できる有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；エーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン等のタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等があげられる。

電子線加速器としてはバンデグラフ型のスクヤニング方式、ダブルスクヤニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が100～1000KV、好ましくは50～300KVであ

真空槽内で膜を形成する方法あるいはメッキ法によればよく、金属薄膜の形成速度の速いこと、製造工程が簡単であること、あるいは非液処理等の必要のないこと等の利点を有する真空槽内で膜を形成する方法が好ましい。真空槽内で膜を形成する方法とは希薄な気体あるいは真空空間中において析出させようという物質またはその化合物を蒸気あるいはイオン化した蒸気として基体となる支持体上に析出させる方法で真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相メッキ法等がこれに相当する。

さらに本発明において磁気記録層となるべき強磁性金属層としては鉄、コバルト、ニッケルその他の強磁性金属あるいはFe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Si、Fe-Rh、Co-P、Co-B、Co-Si、Co-V、Co-Y、Co-La、Co-Ce、Co-Pr、Co-Sm、Co-Pt、Co-Mn、Fe-Co-Ni、Co-Ni-P、Co-Ni-B、Co-Ni-Ag、Co-Ni-Na、Co-Ni-Ce、Co-Ni-Zn、Co-Ni-Cu、Co-Ni-W、

り、吸収線量として0.5～20メガラッド好ましくは1～10メガラッドである。加速電圧が10KV以下の場合、エネルギーの透過量が不足し1000KVを超えると重合に使われるエネルギー効率が低下し経済的でない。

吸収線量が0.5メガラッド以下では硬化反応が不十分で磁性層強度が得られず、20メガラッド以上になると、硬化に使用されるエネルギー効率が低下したり、被照射体が発熱し、特にプラスチック支持体に変形するので好ましくない。

本発明の重合硬化層の上に設けられる磁性層は強磁性粉末と結合剤とを主成分とするものであつても、磁性金属薄膜であつてもよい。

本発明の磁性層に使用される強磁性粉末、各種添加剤、有機溶媒、さらに分散・塗布方式などの詳細に関しては特開昭52-108, 804号、同54-21, 804号、同54-44, 011号に記載されており必要に応じ本発明に適用できる。

本発明に適用される磁性金属薄膜の形成法は其

Co-Ni-Re、Co-Sm-Cu等の強磁性合金を真空槽内で膜を形成する方法あるいはメッキ法によつて薄膜状に形成せしめたもので、その膜厚は磁気記録媒体として使用する場合0.05μm～2μmの範囲であり特に0.1μm～0.4μmが好ましい。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。文中「部」は重叠部を示す。

実施例1

14.5μ厚、表面粗さ0.022μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に、ボールミルで10時間混練分散した下記組成物Aを0.5μ厚となるよう塗設し、溶剤乾燥後、加速電圧160KV、ビーム電流5mAで吸収線量5Mradとなるよう電子線照射を行なつた。

組成物A	ジエチレングリコールジアクリレート	250部
	カーボンブラック	10部
	(旭カーボン社製旭サーマル、平均一次粒径700Å)	

トルエン	100部
アセトン	100部

上気中間層上に、CoおよびNiを連続蒸着機により蒸着（いわゆる併入射蒸着）し、強磁性薄膜（膜厚2000Å、Co75%）を形成せしめ、1/2インチ巾にスリットしてビデオ用の磁気テープサンプル6を得た。

実施例2 実施例1において組成物Aのカーボンブラックをカーボンブラック（三菱化成製Diablack-H、平均一次粒径300Å）に変更して、他は実施例1と同様に処理してサンプル62を得た。

実施例3 実施例1において組成物Aのカーボンブラックをカーボンブラック（コロンビアンカーボン製Neo Spectra Mark II、平均一次粒径130Å）に変更して、他は実施例1と同様に処理してサンプル63を得た。

実施例4 実施例1において組成物Aのカーボン

え、実施例1と同様に処理して中間層を設けた。磁性層はコバルトおよびニッケルの蒸着にかえ下記組成物とした。

下記組成の磁性塗液をボールミルで10時間撹拌分散した。

Co含有 γ -Fe ₂ O ₃	300部
(Hc 630 Oe 粒子サイズ0.4×0.05×0.05μ)	
ポリエステルポリウレタン（エチレン アジベートと2,4-トリレンジイ ソシアネートとの反応物、ステレン 相当平均分子量 約13万）	35部
塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸 共重合体（マレイン酸含有量3.0 wt%重合度 約400）	30部
ジメチルポリシロキサン (重合度 約60)	2部
酢酸ブチル	300部
メチルイソブチルケトン	300部
分散後、トリイソシアネート化合物のトリメチ	

ブラックをカーボンブラック（コロンビアンカーボン製Royal Spectra、平均一次粒径70Å）に変更して、あとは実施例1と同様に処理してサンプル64を得た。

比較例1 実施例1において、組成物Aを下記組成物Bに変更してあとは実施例1と同様に処理してサンプル65を得た。

組成物B	ジエチレングリコー	250部
	ルジアクリレート	
	トルエン	100部
	アセトン	100部

比較例2 実施例1において、中間層を設けずには実施例1と同様に処理してサンプル66を得た。

実施例5 実施例1において、支持体を表面粗さRa0.030μm、厚み14.5μmのポリエチレンテレフタレートにか

ロールプロパン付加体（分子約760、NCO含有量13.3wt%、商品名：バイエルA.G.社製「デスモジュールL-75」）の75wt%酢酸エチル溶液を22部加え1時間高速剪断分散して磁性塗布液を調製した。得られた塗布液を前記層の上側に乾燥後の厚さが4μとなるよう塗設した。ついで、直流磁場中で配向処理して100°Cの熱風を送って乾燥した。乾燥後、カレンダーリング処理を施して、1/2インチ巾にスリットしてビデオ用の磁気テープサンプル67を得た。

比較例3 実施例5において中間層を設けずには同様に処理して磁気テープサンプル68を得た。

以上のサンプルについてビデオ感度、C/N、および走行耐久性について調べた。（使用VTR：松下電産製「NV-8800」）

測定法の概略は下記のとくである。

ビデオ感度：4MHzにおける再生出力をサンプル66（比較例2）を基準（±0dB）として測定した。

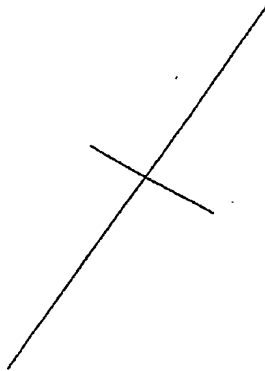
但しサンプル層7のみ基準を層8とした。

C/N: 3 MHz 及び 3.5 MHz の搬送波(キャリアー)を記録し、再生したときのキャリアーとノイズの比をサンプル層6(比較例2)を基準(± 0 dB)として測定した。

但しサンプル層7のみ基準を層8とした。

走行耐久性: 100回くり返し走行後の出力低下を測定した。

結果を表に示す。



表

サンプル層	実施例、比較例別	サンプルの特徴	中間層表面粗さ Ra(μ)	ビデオ感度 (dB)	C/N (dB)		100pass 走行後 出力低下 (dB)
					at 3 MHz	at 3.5 MHz	
1	実施例 1	中間層: カーボンブラック (900Å)	0.008	+4.7	+4.9	+4.3	-0.7
2	" 2	中間層: " (300Å)	0.006	+4.3	+5.0	+4.4	-0.5
3	" 3	中間層: " (130Å)	0.004	+4.8	+5.4	+4.9	-0.8
4	" 4	中間層: " (70Å)	0.004	+4.7	+5.3	+4.7	-1.2
5	比較例 1	中間層: カーボンブラックなし	0.004	+4.8	+5.4	+4.9	-3.4
6	" 2	中間層なし	0.022	± 0	± 0	± 0	-3.0
7	実施例 5	中間層: カーボンブラック (900Å) 磁性層: Co 含有 γ -Fe ₂ O ₃	0.018	+3.8	+3.2	+3.9	-0.4
8	比較例 3	中間層なし 磁性層: Co 含有 γ -Fe ₂ O ₃	0.030	± 0	± 0	± 0	-2.8

〔発明の効果〕

本発明によれば、ビデオ感度、C/N、および走行耐久性がともにすぐれる良好な高密度磁気記録媒体が得られる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社